

MANUFACTURE OF ELECTROLUMINESCENCE LUMINOUS ELEMENT

Publication Number: JP-A 2- 044691

Publication date: 1990-02-14

Inventor(s): SHINOHARA YOSHINORI; others: 01

Applicant(s):: MITSUBISHI MINING & CEMENT CO LTD

Application Number: JP 63(1988)-193408

Filed Date: 1988-08-04

Priority Number(s):

IPC Classification: H05B33/10 ; H05B33/04 ; H05B33/22

Abstract

PURPOSE:To obtain a luminous element having a high contrast and drivable with low voltage by using a green sheet consisting of a dielectric for an insulated substrate and a green sheet consisting of a ferroelectric substance having a prescribed dielectric constant for a ferroelectric layer.

CONSTITUTION:A green sheet consisting of a dielectric to be used for a ceramic substrate and a green sheet consisting of a ferroelectric substance having a dielectric constant not less than 10000 are formed. Next, a metal conductor is printed at least on one of the green sheets consisting of a dielectric to be used as an insulated substrate 4, a required number of green sheets including the green sheets having a printed metal conductor are laminated, green sheets of the ferroelectric substance are laminated on the green sheet surface where a printed electrode 5 is exposed for being press-molded and fired in order to form the ceramic substrate having the ferroelectric substance layer 3 having the thickness not less than 50μm. Thereby, a luminous element being luminous with low voltage while having a high contrast.

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-44691

⑬ Int. CL⁵H 05 B 33/10
33/04
33/22

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月14日

7254-3K
7254-3K
7254-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法

⑯ 特 願 昭63-193408

⑰ 出 願 昭63(1988)8月4日

⑱ 発明者 鹿原 義典 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉛業セメント
株式会社セラミックス研究所内⑲ 発明者 平岡 春生 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉛業セメント
株式会社セラミックス研究所内⑳ 出願人 三菱鉛業セメント株式
会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

㉑ 代理人 弁理士 中島 幹雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック基板を有する電極と、透明電極との間に強誘電体層および発光層を有するエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法において、(a) 前記セラミック基板を構成する誘電体からなる少なくとも1つのグリーンシートと、誘電率10000以上を有する強誘電体とかなるグリーンシートを形成する工程。

(b) 前記誘電体からなるグリーンシートのうちの少なくとも1つに金属ペーストを印刷する工程。

(c) 梱いて前記印刷誘電極を有するグリーンシートを含む前記グリーンシートを積層し、さらに該印刷誘電極が露出しているグリーンシート面に、前記強誘電体からなるグリーンシートを積層し、加圧成形し、ついでその成形体を焼成して、厚さが50μm以下の強誘電体層を有するセラミッ

ク基板を形成する工程。

(e) 前記強誘電体層の上に発光層を設け、さらにこの発光層の上に透明電極の層を設ける工程、の上記(a)～(e)の工程からなるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法。

(2) 強誘電体が鉛系ペロブスカイト構造を有し、かつ黒色あるいは暗褐色を呈することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法に関するもので、更に詳しくは低電圧で発光して、例えば電子機器等の表示装置として好都合に使用することができるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法に関するものである。

【従来の技術】

エレクトロルミネセンス発光素子は、基本的には一方が透明電極である2つの電極間に205層の如き発光層および誘電体を配置して形成されてい

るもので、例えば特開昭53-146396号公報において、絶縁基板であるガラス基板にITO膜からなる透明電極、誘電体層、発光層、誘電体層および電極の層を、薄膜技術（例えば蒸着法、CVD法、スピッタリング法等）を用いて順次被覆するか、あるいは絶縁基板として焼結アルミニナ基板の如きセラミック基板に導電ペーストを印刷して電極を形成し、この上に強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して下部絶縁層を形成させ、ついでこの絶縁層に発光層および透明電極の層を薄膜技術を用いて順に被覆して、前記エレクトロルミネセンス発光素子を製造する方法が示されている。

特に後者の製造方法では、絶縁層の誘電率が10000以上あるので、50V程度の低電圧を用いて駆動することができる事が示されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、一般にエレクトロルミネセンス発光素子を低電圧を用いて駆動するには、誘電体

と強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して絶縁層を形成した場合には、異なる2種類の材料が反応して、強誘電体層の誘電率を低下させてしまい、したがって強誘電体層に高誘電率を得ることが難しいばかりでなく、アルミニナ等の絶縁基板のグリーンシートと強誘電体のグリーンシートとの物性の違いにより両者間の接着を十分に得ることができないという欠点もある。

そこで、本発明者は、前述の問題点について種々検討した結果、絶縁基板および強誘電体層の両方を、共に鉛系ペロブスカイト焼成を有し、かつ誘電率が10000以上の墨色あるいは暗褐色を呈する強誘電体のグリーンシートを用いるか、あるいはその一方である絶縁基板として強誘電体層と反応し難く、しかも強誘電体層の誘電率よりも低誘電率を有するグリーンシートを用いることにより、低電圧で発光して高コントラストを有するエレクトロルミネセンス発光素子を製造することができることを見出した。

層が高誘電容量を有することが必要であるが、前述の如く絶縁基板としてガラス基板を用いたものでは、誘電体層を薄膜技術を用いて形成しているため、高誘電率のものが得られない。そこで薄膜技術を用いて得られる誘電体層に高誘電容量を付たせるために、該誘電体層の厚さを薄くすることが行われているが、このように誘電体層の厚さを薄くすると高誘電容量を得ることができる反面、耐電圧が低下するという問題が発生するので好ましくない。

また、絶縁基板として焼結アルミニナ基板の如きセラミック基板を用いるタイプのものでは、該セラミック基板上に強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して絶縁層を形成しているが、この製造方法は一度焼成した絶縁基板に、さらに焼成するためのグリーンシートを積層しているので、2回の焼成を必要とし、製造工程が繁雑となり、かつコストもかかる好ましくない。

さらにアルミニナ等の絶縁基板のグリーンシート

したがって、本発明は、上述の発見に基づいてなされたものであって、本発明の目的は、高コントラストを有するエレクトロルミネセンス発光素子を簡単な方法で得ることができ、しかも低電圧で発光ができるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明の前記目的は、セラミック基板を有する電極と、透明電極との間に強誘電体層および発光層を有するエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法において、

(a) 前記セラミック基板を構成する誘電体からなる少なくとも1つのグリーンシートと、誘電率10000以上を有する強誘電体とからなるグリーンシートを形成する工程、

(b) 前記誘電体からなるグリーンシートのうちの少なくとも1つに金属ペーストを印刷する工程、

(c) 繰り返して前記印刷済電極を有するグリーンシートを含む前記グリーンシートを積層し、さら

に該印刷焼電極が露出しているグリーンシート面に、前記強誘電体からなるグリーンシートを該窓し、加圧成形し、ついでその成形体を焼成して、厚さが50μm以下の中誘電体層を有するセラミック基板を形成する工程、

(e) 前記強誘電体層の上に発光層を設け、さらにこの発光層の上に透明電極の層を設ける工程、の上記(a)～(e)の工程からなるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法および前記強誘電体が船系ペロブスカイト構造であって、しかも黒色あるいは暗褐色を呈するものである前記のエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法によつて達成された。

【発明の具体的な説明】

以下本発明を具体的に説明する。

まず、本発明に用いられる強誘電体は船系ペロブスカイト構造を有し、誘電率が10000以上であつて、しかも黒色あるいは暗褐色を呈するものであり、具体的には、例えばPbTiO₃、PbZrO₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃、Pb(Fe_{2-x}W_x)O₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

ミナ系、酸化チタン系、チタン酸マグネシウム系、酸化硅藻系、また強誘電体成分としては、誘電率が10000以上であつて、具体的には例えばPbTiO₃、PbZrO₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃、Pb(Fe_{2-x}W_x)O₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

本発明において絶縁基板として用いられるグリーンシートの厚さは、特に制限はないが、通常100～800μmの範囲が好ましい。

本発明において、強誘電体のグリーンシートに用いられる材質と絶縁基板として用いられるグリーンシートに用いられる材質とは、同一材料を用いることが好ましい。

本発明において絶縁基板として用いられる少なくとも1つのグリーンシートには、必要な金属導体を印刷することができる。金属導体はAgベースト、Ag/Pdベースト等を適宜用いることができる。

本発明においては、前述の如くして得られた強誘電体のグリーンシートおよび絶縁基板として用

Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

強誘電体のグリーンシートの形成は、この技術分野において通常用いられる方法で行われ、例えば強誘電体の粉末、有機溶媒、可塑剤、有機バイオード等を混練して得られた流しやすい物をドクターブレード等を用いて長尺とし、所望の長さに切断してグリーンシートにする。

本発明において用いられるグリーンシートの厚さは、70μm以下、好ましくは20μm～50μmにするのがよい。グリーンシートの厚さが70μmより大きいと、所望の焼成圧が得られない。またその厚さが20μmより小さい場合は、グリーンシートの形成が困難となるばかりでなく、耐電圧が低下する傾向があり、好ましくない。

本発明において絶縁基板として用いられるグリーンシートは、通常セラミック基板として用いられるものであれば、そのいづれのものでも用いることができ、例えば誘電体成分としては、アル

ミニカル、酸化チタン系、チタン酸マグネシウム系、酸化硅藻系、また強誘電体成分としては、誘電率が10000以上であつて、具体的には例えばPbTiO₃、PbZrO₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃、Pb(Fe_{2-x}W_x)O₃、Pb(Na_{1-x}Nb_x)O₃等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

このようにして得られた強誘電体層を有するセラミック基板は、黒色～暗褐色を呈している。

つづいて前記強誘電体層を有するセラミック基板の強誘電体層上に発光層および透明電極の層を得般技術を用いて順に施程するが、発光層としては、金属をドープした金属体が用いられ、例えばZnS:Cu,OI(青緑)、ZnS:Cu,I(紫)、ZnS:Cu,Al(緑)、ZnS:Cu(赤)、ZnS:Eu²⁺(黄緑)、ZnS:Tb³⁺(緑)、ZnS:EuF₃(赤)、ZnS:SrF₃(赤)、ZnS:PrF₃(青緑)、CdS:EuF₃(赤)、SrS:Ce(青緑)等が挙げられ、これらは通常この技術分野において用いられているものである。

発光層の厚さは、0.1～0.8μmが好ましい。

透明電極としては、ITO (In₂O₃・SnO₂)の透明な

導電性被膜の0.1μm前後の厚さの層が用いられる。

これらの層を形成する膜技術には、蒸着法、スパッタ法、CVD法、特にMO-CVD法、PVD法等があり、この技術分野において慣用されているものを利用することができます。

このようにして得られたエレクトロルミネセンス発光素子は、強誘電体層の厚さが7.0μm以下、好ましくは2.0μm～5.0μmであるので、該発光素子の発光開始電圧は30V～50Vという低い電圧で使用することができ、しかも前記強誘電体層が黒色～暗褐色を呈しているので、発光状態が良好で、しかも高コントラストのものが得られる。

本発明の方法によって製造されたエレクトロルミネセンス発光素子は、電子機器の表示装置として用いられ、この計算器などの文字盤、表示板、電札、座席灯、誘導灯、下足灯等に用いられる。

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説

体を製造した。この積層体を1000℃で焼成することにより強誘電体層を有するセラミック基板が得られた。

このようにして得られた強誘電体層を有するセラミック基板の強誘電体層の厚さは5.0μmであり、その強誘電体層の表面は黒色～暗褐色を呈していた。また該電率は12000であった。

つぎにエレクトロルミネセンス発光素子を形成するために、発光層としてドープしたZnSをスパッタリング法により0.8μmの厚さに形成し、つづいてこの発光層の上に同じスパッタリング法を用いてITO膜($In_2O_3-SnO_2$)である透明な導電性被膜を0.2μmの厚さに形成した。

このようにして得られたエレクトロルミネセンス発光素子は3.0Vから発光を開始し、高コントラストの表示が得られた。

【発明の効果】

本発明においては、絶縁基板および強誘電体層の両方を、共に鉛系ペロブスカイト構造を有し、かつ誘電率が10000以上の黒色あるいは暗褐

明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

実施例

(Pb_{0.9}Ba_{0.1})₂TiO₃(Nb₂O₅)_{0.5}(Fe₂O₃)_{0.5}の組成で示される鉛系ペロブスカイト粉末100重量部、有機溶媒(エタノール、カラーブタノール)50重量部、フタル酸ジブチル3重量部およびポリビニルブチラール3重量部を十分混練した。得られた泥じょう物の1部をドクターブレードを用いて厚さ50μmの長尺状物を形成し、これを切削して強誘電体層として用いられるグリーンシートを作製した。

次に前記の泥じょう物の残部から、同様にして厚さ300μmの絶縁基板用のグリーンシートを作製し、つづいてこの絶縁基板用のグリーンシートにスルーホールを形成した後、該グリーンシートにAg/Pdベーストの回路パターンを印刷した。

まずこのようにして得られた印刷済のグリーンシートを2枚重ねた後、この上に前記の強誘電体層として用いられるグリーンシートを重ね、ついで該積層体を熱圧着して強誘電体層を有する積層

色を呈する強誘電体のグリーンシートを用いるか、あるいはその一方である絶縁基板として強誘電体層と反応し難く、しかも強誘電体層の誘電率よりも低誘電率を有するグリーンシートを用いたので、低電圧で発光することができ、かつ高コントラストを有するエレクトロルミネセンス発光素子を簡単な方法で製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造方法で製造されたエレクトロルミネセンス発光素子を示す断面図である。

符号の説明

1：透明電極、	2：発光層、
3：強誘電体層、	4：絶縁基板、
5：内部電極、	

特許出願人

三井鉱業セメント株式会社

代理人弁理士

中島幹雄

弁護士

宮安恒文

第一図

